Münster. 1928, № 23

Phil. Diss.

Chemie

Über Aquo- und Amminkomplexe des Kupfers und Nickels.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen
und Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster in Westf.

vorgelegt von

Ewald Lohmann
aus Herscheid in Westf.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1926.
Dekan: Herr Prof. Dr. von Salis.
Referent: Herr Prof. Dr. H. Ley.

1928

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität ausgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Ley möchte ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Hilfe, die er mir jederzeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
THEORETISCHER TEIL	5
EINLEITUNG	5
A) DIE HYDRATE	5
B) DIE AMMONIAKKOMPLEXE	8
1. Ammoniakkomplexe des Kupfers	8
a) Messungen im sichtbaren Spektrum	9
b) Messungen im ultravioletten Gebiet	11
c) Anhang	14
2. Komplexe des Nickels	16
a) Nickelaquokomplexe	16
b) Nickelammoniakate	17
c) Aethylendiamminkomplexe des Nickels	17
3. Verteilungsversuche	21
PRAKTISCHER TEIL	26
1. Die verwendeten Lösungsmittel und Präparate	26
a) Lösungsmittel	26
b) Präparate	26
2. Verteilungsmessungen	28

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet!

Theoretischer Teil.

Einleitung.

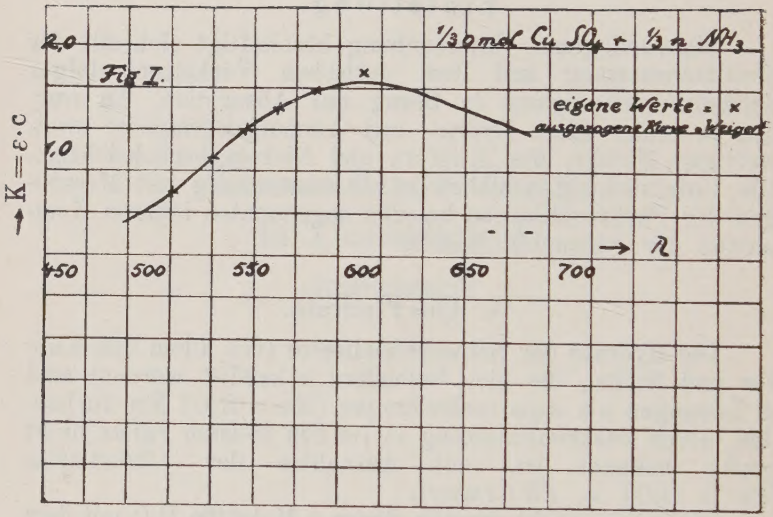
Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Zusammensetzung und dem optischen Verhalten einiger Schwermetallkomplexe in Bezug auf Absorption. Es wurden in erster Linie Hydrat- und Ammoniakkomplexe zweiwertiger Metalle, des Kupfers und Nickels berücksichtigt. Die Untersuchungen stehen im Zusammenhang mit Messungen der Farbverhältnisse bei den sogenannten inneren Komplexen der genannten Metalle.

A. Die Hydrate.

Die Hydrate der Schwermetallsalze (vor allem von Kupfer und Nickel, die hier besonders behandelt werden) sind in Lösungen als Aquoverbindungen $[Me\ n\ H_2O]\ Xm$ vorhanden, deren Zusammensetzung (n) in den meisten Fällen nicht genau bekannt ist, mit Ausnahme der Chromisalze $[Cr\ 6\ H_2O]\ x_3$ (Werner).

Diese Aquoverbindungen, deren n Moleküle H_2O mit dem Metallatom in koordinativer Bindung stehen, sind in Lösung wahrscheinlich mit weiteren H_2O Molekülen verknüpft, bezw. werden im Sinne von Born und Lorenz Wasser-Dipole von dem positiv geladenen Metallatom durch rein elektrostatische Kräfte festgehalten. Für die Farbe der Hydrate scheint nicht die Gesamtheit der vom Metallion addierten H_2O Moleküle, sondern in erster Linie die koordinativ gebundenen Moleküle in Betracht zu kommen. Eingehende optische Untersuchungen liegen über die Hydratkomplexe der Kuprisalze, besonders des Sulfats vor. Aus der exakten Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im sichtbaren Spektrum hat man geschlossen, daß in verdünnten wie konzentrierten Lösungen der Aquokomplex $[Cu\ 4\ H_2O]^{\cdot\cdot}$ vorherrsche. Diese Ansicht ist durch neue Untersuchungen [1]) wieder fraglich geworden, nach denen Cuprisulfat im Ultravioletten

[1]) Mecke und Ley, Z. phys. Ch. 111. 385. (1913).


1/30 mol C_4SO_4 + 1/3 n NH_3
Fig I.
eigene Werte = ×
ausgezogene Kurve n. Krüger
2,0
1,0
K = ε·c
450
500
550
600
650
700
λ

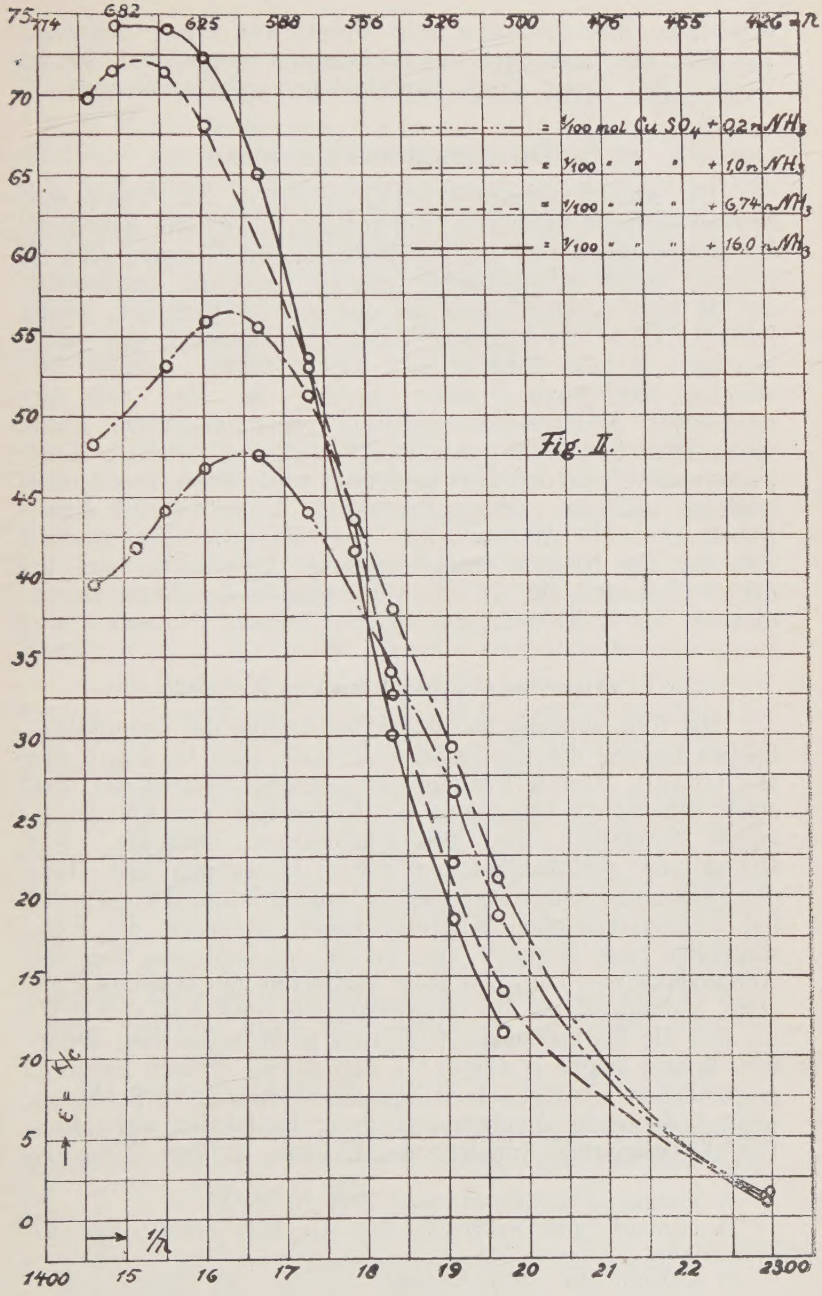

774
682
625
588
556
526
500
476
455
426 nm
= 1/100 mol CuSO4 + 0,2 n NH3
= 1/100 " " " + 1,0 n NH3
= 1/100 " " " + 6,74 n NH3
= 1/100 " " " + 16,0 n NH3
ε = K/c
1/λ
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1400
15
16
17
18
19
20
21
22
2300

Fig. II.

erhebliche Abweichungen vom Gesetz von Beer aufweist. Ich habe die Messungen auf Nickelsulfat ausgedehnt, die im zweiten Teil dieser Arbeit ausführlicher erörtert werden.

B. Die Ammoniakkomplexe.

Die Ammoniakkomplexe [Me (NH_3) n] Xm lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1) diejenigen mit großer Komplexkonstante, besonders die des Kobalts und Chroms, sind in Lösung durch weitgehende optische Konstanz ausgezeichnet, in allen Verbindungen ist der gleiche Komplex, meist [Me 6 NH_3]$^{\cdots}$ vorhanden; 2) die Ammoniakate der zweiwertigen Metalle Kupfer und Nickel bilden weniger beständige Komplexe. Daher kommt es, daß mit abnehmender Ammoniakkonzentration ammoniakärmere Komplexe entstehen, bezw. Ammoniak aus den höheren Komplexen teilweise durch H_2O verdrängt wird. Diese Reaktionen bedingen nun eine optische Inkonstanz. Im ersten Teil dieser Arbeit sind die Ammoniakate des Kupfers, im zweiten Teil die des Nickels optisch genauer untersucht, und im dritten Teil sind die optischen Messungen der Nickelammoniakate durch Verteilungsversuche ergänzt worden.

I. Ammoniakkomplexe des Kupfers.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der ammoniakalischen Lösung der Kupfersalze verdankt man Dawson und Mc Cray[1]). Durch Verteilungsmessungen zeigten sie, daß stark dissoziierte Cuprisalze bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak den Tetraminkomplex enthalten. Auf Grund von spektralphotometrischen Messungen mit Hilfe der gelben und grünen Quecksilberlinien glaubte Hantzsch[2]) bei ammoniakalischen Kupferlösungen, in denen die Konzentration des Kupfers von $^1/_2$ bis $^1/_{50}$ mol und die des Ammoniaks von 4,1—200 Mole variierten, die optische Konstanz bedingt durch die Gegenwart des Ions [Cu 4 NH_3]$^{\cdot\cdot}$ da sich die Extinktionskoeffizienten nicht wesentlich änderten. Später zeigte Weigert[3]), daß die als optisch konstant angesehenen Lösungen im langwelligen sichtbaren Spektrum noch bedeutende Aenderungen ihrer Extinktion aufweisen. Die nächstliegende Annahme der Existenz anderer Komplexe

[1]) Journal of the Chem. Soc. 1906 II. 1672.

[2]) Hantzsch und Robertson Ber. 41. 4328 (1908); Ber. 42. 2135 (1909).

[3]) Weigert, Ber. 1916. I. 1500.

außer $[Cu\ 4\ NH_3]^{\cdot\cdot}$ wurde später zugunsten einer anderen Hypothese verlassen, auf die noch näher eingegangen wird.

a) Meine Messungen erstrecken sich zunächst auf das sichtbare Spektrum. Sie wurden mit Hilfe des König-Martenschen[1]) Spektralphotometers ausgeführt. Die Größe der Absorption wird bekanntlich zweckmäßig auf den dekadischen Extinktionskoeffizienten bezogen, dieser ist der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke, die erforderlich ist, um bei Durchgang des Lichtes durch eine Lösung die Intensität des eintretenden Lichtes auf den zehnten Teil herabzuschwächen entsprechend der Gleichung

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot d}$$

worin d die Schichtdicke der Lösung, I_0 die Intensität des eintretenden, I die des austretenden Lichtes bedeutet und k den Extinktionskoeffizienten darstellt. Ich habe bei den Messungen im Sichtbaren als Ordinate die Molarextinktion $\varepsilon = k \cdot v$, d. h. den Extinktionskoeffizienten multipliziert mit der jeweiligen Verdünnung v und als Abszisse die Schwingungszahlen $= 1/\lambda$, ferner zum Vergleich auch die Wellenlängen gleichzeitig auf ein Koordinatensystem aufgetragen.

Kupfersulfat, in dessen Lösungen man den Tetraquokomplex annimmt, hat nach neueren Messungen von Houstoun[2]) sowie von R. Mecke und H. Ley[3]) im Sichtbaren und Ultraroten ein Maximum, das von letzteren bei $\lambda = 820$ ($1/\lambda = 1220$) bestimmt wurde, wobei $\varepsilon = 12{,}5$ beträgt; nach Blau zu nehmen die Molarextinktionen ab, um im Ultravioletten wieder stark anzusteigen. Die auf Zusatz von Ammoniak erfolgende äußerst intensive Farbänderung besteht darin, daß starke Absorptionsverschiebung vom Ultraroten nach kürzeren Wellen eintritt, wie sie immer beobachtet worden ist beim Ersatz einer Aquo- durch eine Ammingruppe[4]). In einer Gleichung ausgedrückt, würde der chemische Vorgang etwa folgendermaßen formuliert werden:

$$[Cu\ 4H_2O]^{\cdot\cdot}\ \overset{\swarrow}{SO_4} + xNH_3 = \left[Cu\ \overset{xNH_3}{(4-x)\ H_2O}\right]^{\cdot\cdot}\ \overset{\swarrow}{SO_4} + xH_2O$$

Ich habe nun zum Vergleich zunächst eine Lösung photometriert, die Weigert schon gemessen hatte und zwar 1/30 mol Cu SO_4+0,3 mol NH_3.

[1]) Annalen der Phyisik 1903, 984.
[2]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh vol. 32, I. 40 (1912).
[3]) Z. f. phys. Ch. 111. 385. (1924).
[4]) Luther und Nikolopolus Phys. Ch. 82, 361.

In meiner Kurve (Fig. 1) liegt das Maximum höher als bei Weigert, jedoch ist dieses darauf zurückzuführen, daß Weigert im Gebiet des Maximums keinen Punkt bestimmt, sondern dieses nur extrapoliert hatte; aber jenseits des Maximums, nach dem äußersten Rot hin, hat Weigert Punkte festgelegt, die ich infolge der unzureichenden Lichtquelle nicht ermitteln konnte. In Figur 1 habe ich ebenfalls wie Weigert als Abszisse λ Werte und als Ordinate die spezifischen Extinktionen k eingezeichnet.

Für meine weiteren Messungen habe ich als Konzentration der Kupfersulfatlösung 1/100 mol genommen und folgende Lösungen photometriert:

1/100 mol Cu SO_4 + 0,2 mol NH_3
„ „ „ „ + 1,0 „ „
„ „ „ „ + 6,74 „ „
„ „ „ „ + 16,0 „ „

Da bei einem zehnfachen Ueberschuß an Ammoniak sich infolge der großen Verdünnung nach kurzer Zeit Kupferhydroxyd ausschied, konnte ich als geringste Ammoniakkonzentration erst einen zwanzigfachen Ueberschuß wählen (also 0,01 mol Cu SO_4 + 0,2 mol NH_3, d. h. im Gemisch enthalten in gleichen Raumteilen.) Wie aus Figur 2 zu ersehen ist, wird das Maximum des Kupfersulfats um 430 Einheiten verschoben, von $^1/\lambda$ = 1220 nach $^1/\lambda$ = 1650, gleichzeitig nehmen die ε Werte zu von 12,5 auf 47,55. Bei einem hundertfachen Ueberschuß an Ammoniak tritt, wie oben schon gesagt worden ist, eine entgegengesetzte Verschiebung nach langen Wellen hervor und zwar um 25 Einheiten, von $^1/\lambda$ = 1650 nach $^1/\lambda$ = 1625, wobei die Molarextinktionen weiterhin zunehmen von 47,55 auf 56,2. Bei noch größerer Ammoniakzugabe (c=6,74 mol NH_3) geht das Maximum von $^1/\lambda$ = 1625 nach $^1/\lambda$ = 1525 und ε wächst von 56,25 auf 71,3. Ich habe dann noch eine Lösung mit 1600-fachem Ueberschuß an Ammoniak gemessen und festgestellt, daß dann die Zunahmen nicht mehr sehr beträchtlich sind und sich einem Maximalwert zu nähern scheinen. Der ε Wert steigt nur noch an bis auf 74 und der $^1/\lambda$ Wert liegt etwa 25 Einheiten weiter zum Roten hin. Hier ließ sich allerdings das Maximum nicht genau festlegen, weil die als Lichtquelle benutzte Osramlampe ebenso die Nernstlampe in diesem Spektralbereich nicht genügend stark war.

Weigert[1]) deutet diese enormen Absorptionsänderungen mit Hilfe quantentheoretischer Betrachtungen. Er nimmt an, daß schon bei geringen Ammoniakkonzentrationen sich der stabile Tetramminkomplex bildet und daß hierdurch die normale Verschiebung des Maximums nach kurzen Wellen, also der hypsochrome Effekt bedingt wird. Die Rückverschiebung nach langen Wellen bei starken Ammoniakkonzentrationen und die Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes führt Weigert nicht auf chemische Veränderungen innerhalb des Komplexes zurück, sondern er betrachtet dieses bedingt durch einen besonderen Absorptionsmechanismus. Für die Absorption ist nicht allein das Atom bezw. das Molekül maßgebend, das das springende Elektron abgibt („Elektrongeber" für Cu), sondern ein System, das aus dem Geber und einem anderen Molekül den „Elektronfänger" (hier der chemische Komplex + NH_3) gebildet ist, bei dem die Quantenbahnen des eigenen und fremden Moleküls gleichwertig sind. Dadurch wird einerseits das Atom- bezw. Molekülspektrum (Serien oder Bandenlinien) durch ein kontinuierliches Spektrum verdeckt, andererseits erleidet letzteres bei großer Dichte der Fänger eine Verschiebung nach Rot. Näherliegend wäre aber die Annahme, die auch von Weigert zuerst gemacht wurde, daß obige Erscheinungen auf das Vorhandensein mehrerer im Gleichgewicht befindlichen Komplexe zurückzuführen seien, zumal die Farbunterschiede der untersuchten Lösungen so beträchtlich sind, daß man sie schon mit bloßem Auge deutlich wahrnehmen kann. Um einen tieferen Einblick zu bekommen, habe ich meine Messungen auch auf das ultraviolette Gebiet ausgedehnt und hier zeigten sich interessante Verhältnisse.

b) Im Ultraviolett habe ich meine Messungen nach der etwas abgeänderten Methode von V. Henri mit Hilfe eines Steinheilschen Quarzspektrographen[2]) ausgeführt. Als vergleichendes Lösungsmittel nahm ich hierbei nicht, wie sonst üblich, Wasser, sondern dieselbe Ammoniakkonzentration, die die Komplexlösung enthielt, wegen der allerdings nur geringen Eigenabsorption des Ammoniaks im äußersten Ultraviolett. Hier im Ultraviolett ergaben sich ganz charakteristische Absorptionsverhältnisse bei den verschiedenen Ammoniakkonzentrationen. Geht man hierin nämlich herunter von c = 6,74 auf c = 1,0, so geht die Endabsorption zwischen $\lambda\lambda$ = 3050 und 3175 plötzlich über in eine selektive

[1]) Z. f. phys. Ch. 101, 433. (1922).
[2]) H. Ley u. Volbert, Z. f. phys. Ch. 111. 85. (1922).

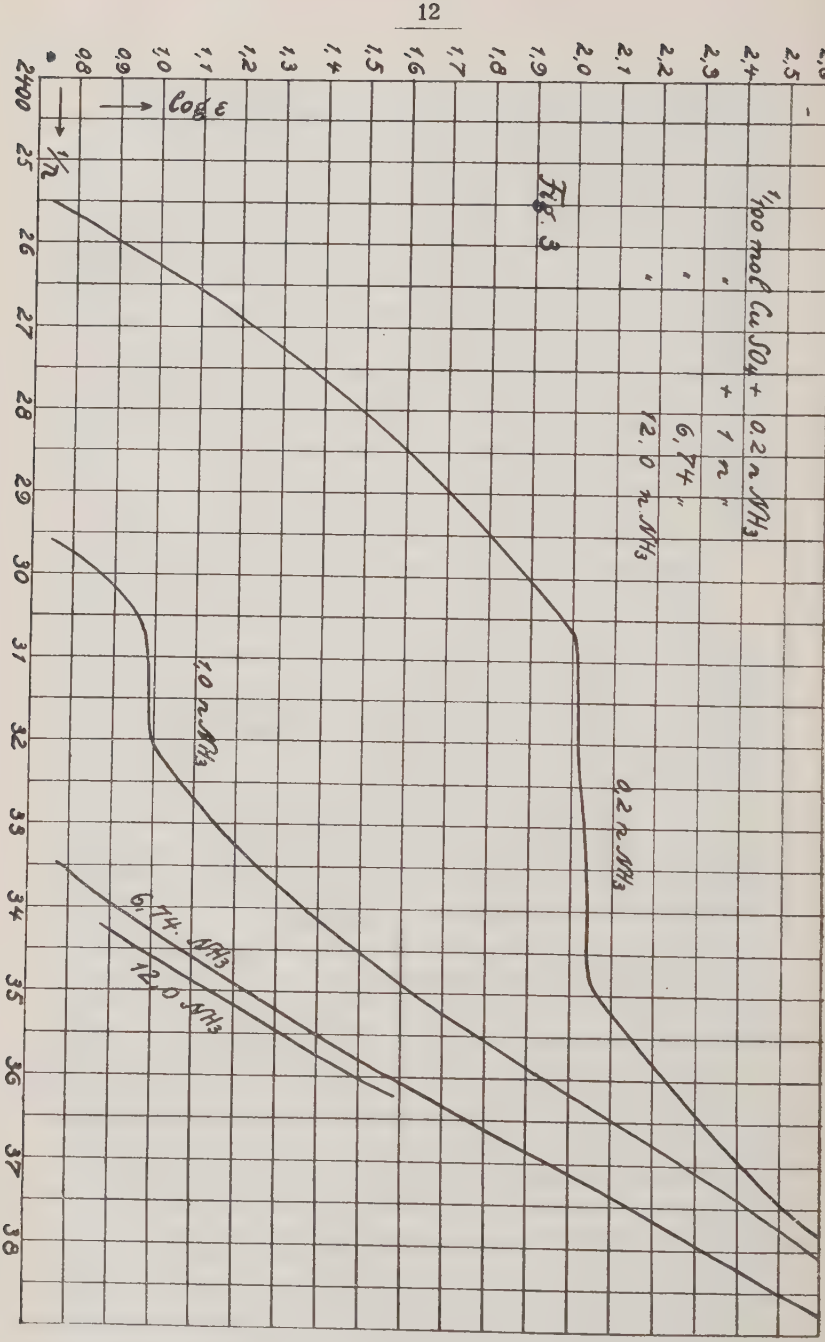

1/100 mol CuSO4 + 0,2 n. NH3
+ 1 n "
6,74 "
12,0 n. NH3
0,2 n. NH3
1,0 n. NH3
6,74 NH3
12,0 NH3
log ε
1/λ
2,6
2,5
2,4
2,3
2,2
2,1
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
2400
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38

Fig. 3

und bei der NH_3-Konzentration $c = 0{,}2$ mol umfaßt das Band ungefähr 450 Einheiten, von $^1/\lambda = 3025$ bis $^1/\lambda = 3475$, ebenfalls sind die Intensitäten bedeutend stärker, wie aus Figur 3 zu ersehen ist. Hier sind wie bei den anderen Messungen im Ultraviolett als Ordinaten die log. ε Werte aufgetragen. Es würde nach dem Verlauf der Kurven zu urteilen, bei noch geringerer Ammoniakkonzentration als $c = 0{,}2$ ein ausgesprochen breites Band hervortreten; diese Lösungen sind, wie schon gesagt worden ist, jedoch nicht beständig. Danach existiert in den ammoniakärmeren Lösungen ein selektiv absorbierender Komplex, dessen Konzentration bei Ueberschuß von NH_3 abnimmt, um einem wesentlich durchlässigeren Komplex Platz zu machen. Der selektiv absorbierende dürfte ein zwischen den Aquo- und Amminkomplexen stehender sein, etwa $(Cu\ 2NH_3\ 2H_2O)^{\cdot\cdot}$, der sich wieder mit höherem Ammoniakat im Gleichgewicht befindet, vielleicht im Sinne folgender Gleichungen:

$$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Cu\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} SO_4'' + NH_3 = \left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\ (Cu\\ (H_2O)\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} SO_4'' + H_2O$$

$$\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\ Cu\\ (H_2O)\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} SO_4'' + NH_3 = \left[(Cu\ (NH_3)_4\right]^{\cdot\cdot} SO_4'' + H_2O$$

Bei niederen Ammoniakkonzentrationen werden die Aquoamminkomplexe vorherrschend, bei höheren der Tetramminkomplex und wahrscheinlich auch noch geringe Mengen höherer Ammoniakate von dem Typus $[Cu\ (NH_3)_5\ H_2O]^{\cdot\cdot}$ SO_4'' und $[Cu\ (NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ SO_4'' mit den anderen Komplexen im Gleichgewicht sein. Das Vorhandensein von Ammoniakaten mit 5 oder 6 Molekülen NH_3 geht auch aus Verteilungsversuchen hervor, die Herr Topp[1]) ausgeführt hat. Er fand z. B. bei einer 0,1 mol Cu SO_4-Konzentration mit 3 mol NH_3 für das Verhältnis von gebundenem Ammoniak: Cu die Zahlen 3,77 und 3,78 und bei 6fach molarem Ammoniak 4,20, also einen höheren Wert als 4, der wahrscheinlich noch höher wird bei Berücksichtigung des Aussalzeffektes. Ferner sind ja schon feste Verbindungen bekannt, bei denen das Cupriion mit 6 Valenzen abgesättigt ist, wie zum Beispiel $[Cu\ 6\ NH_3]\ Br_2$, $[Cu\ 6\ NH_3]\ Cl_2$, $[Cu\ en_3]\ Br_2$, $[Cu\ 6\ Pyr]\ Cl_2$ und andere.

[1]) Diss. und Privatmitteilung (Münster 1926).

c. Anhang.

Jch habe dann weiterhin zur Untersuchung der Weigertschen Annahme im Sichtbaren ein beständiges Komplexsalz allein und mit großem Ammoniakzusatz gemessen und zwar Kobaltihexamminchlorid [Co 6 NH_3] Cl_3. Es wäre möglich, daß man hier ähnliche Effekte finden würde, wie beim Kupferkomplex. Folgende Tabelle zeigt jedoch, daß keine beträchtlichen Abweichungen festzustellen waren, ebenfalls ergab ein Zusatz von ½ mol K Cl keine wesentliche Unterschiede. In der Tabelle gebe ich λ und ε Werte an, wie es ebenfalls von Luther und Nikolopolus[1]) geschehen war, die das Luteocobaltchlorid untersucht hatten. Die Werte Luthers stimmen nicht überall mit den meinigen überein; sie gaben in ihrer Arbeit eine große Fehlergrenze und zwar ± 10 % an, daher können Luthers Werte auch nicht sehr genau sein.

0,06 mol Luteocobaltichlorid.

	Salz allein	+ 7 mol NH_3	+ ½ mol K Cl
λ	ε	ε	ε
644	0,40	0,42	0,39
613	0,58	0,60	0,56
587	0,87—0,9	0,93	0,87
577	1,08	1,12	1,03
546	5,02	5,07	5,04

In Uebereinstimmung mit meinen Absorptionsmessungen stehen Verteilungsmessungen von Dawson, der für das Verhältnis von gebundenem NH_3 : Cu bei niederen NH_3 Konzentrationen Zahlen fand, die wesentlich kleiner sind als 4. Ich bringe zum Vergleich nur einen Wert und zwar ist bei 0,0125 mol Cu SO_4 + 0,201 m NH_3 das Verhältnis = 3,46. Dies ist ungefähr dieselbe Konzentration, die ich optisch untersucht habe. Auch hieraus geht hervor, daß man es mit Gleichgewichten mehrerer Komplexe zu tun hat. Eine weitere Bestätigung dieser Annahme ergaben Untersuchungen analoger Art bei den Nickelsulfatammoniakverbindungen.

[1]) Phys. Ch. 82. 361. (1913).

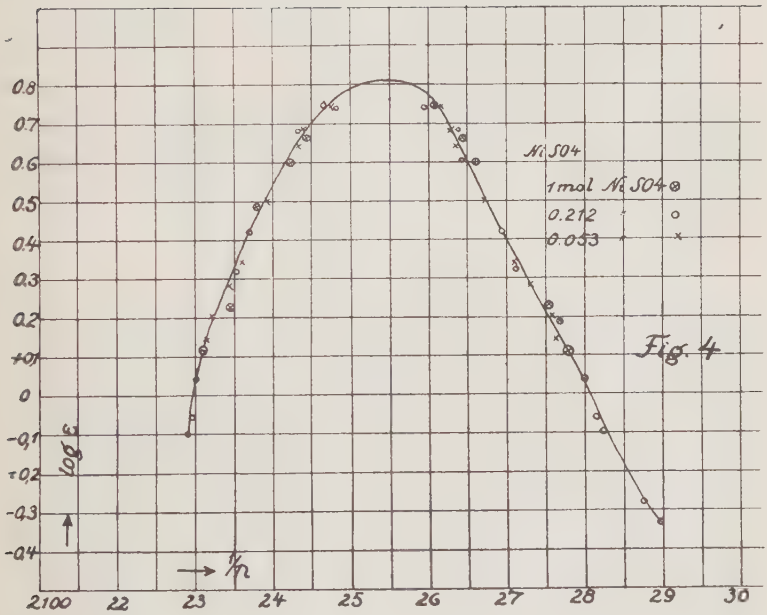

0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
+0.1
0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
log ε
2100
22
23
24
25
26
27
28
29
30
1/λ
NiSO4
1 mol NiSO4
0.212
0.053

Fig. 4

II. Komplexe des Nickels.

a) Nickelaquokomplexe.

Zunächst habe ich das Nickelsulfat, das aus gewissen Analogien zu schließen, wahrscheinlich den Aquokomplex [Ni 6 H_2O] enthält, auf seine Gültigkeit des Beerschen Gesetzes hin geprüft und wie die Tabelle zeigt, ist diese vorhanden.

	1 mol $NiSO_4$	½ mol $NiSO_4$	1/10 mol $NiSO_4$	Werte von Müller C = 0,2115	
λ	ε	ε	ε	λ	ε
436	0,86	0,863	0,863	436	0,93
546	0,15	—	0,16	486	0,104
578	0,35	0,33	0,36	501	0,06
591	0,51	0,51	0,51	546	0,17
600	0,66	0,676	0,68	588	0,51
620	1,11	1,12	1,12	656	2,12
644	1,57	1,58	—		

Obige Werte zeigen untereinander nur geringe Abweichungen, die wohl durch Versuchsfehler bedingt sein dürften und stimmen gut mit denen von Hegge[1]) überein und ziemlich gut auch mit denen von Müller, mit Ausnahme von λ = 436, wo Müller[2]) 0,93 fand, während Hegge 0,87 ermittelte und ich 0,863. Ferner fand ich weiterhin auch eine im Ultravioletten im Rahmen der Genauigkeit der Messung bestehende Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, wie aus Figur 4 sowie aus Tabelle 5 bis 7 des praktischen Teiles hervorgeht. Hierin unterscheidet sich das Nickelion sehr von dem Cupriion, bei dem nach H. Ley und Mecke merkliche Abweichungen vorhanden sind. Nickelsulfat besitzt ein Band an der Grenze des Ultraroten und Roten bei $1/\lambda = 1450$ und im Ultravioletten $1/\lambda$ 2550; im sichtbaren Gebiet ist die Absorption des Aquokomplexes wesentlich geringer als die des analogen Kupferkomplexes. Die Stelle größter Durchlässigkeit des Nickels im Sichtbaren liegt etwa bei $1/\lambda = 2000$; von hier an steigt das Band wieder sehr stark an und erreicht dann ein zweites Maximum bei $1/\lambda$ 2550 im Ultravioletten. Während das Maximum von ε im Sichtbaren bei 1,9 liegt, ist es im Unsichtbaren bedeutend höher etwa bei 6,10.

[1]) Hegge Diss. Münster.
[2]) Annalen der Physik 12, 767 und 21,515.

b) Nickelammoniakate.

Durch Zusatz von Ammoniak rückt das Band vom Ultraroten ins Sichtbare nach $^1/\lambda = 1750$ und im Ultravioletten von $^1/\lambda = 2550$ nach $^1/\lambda = 2780$, gleichzeitig tritt eine starke Zunahme der Molarextinktion ein von $^1/\lambda = 1{,}9$ bis 5,7 im Sichtbaren und im Unsichtbaren von $\varepsilon = 6{,}10$ auf 10,5. Dieses ist also eine normale Verschiebung der Absorptionen beim Austausch von Aquo- durch Ammingruppen nach kürzeren Wellen hin. Dieser Vorgang möge zunächst durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$[Ni(H_2O)_6]^{\cdot\cdot} SO_4^{''} + x\,NH_3 = \left[\begin{matrix} & 6-xH_2O & \\ Ni & x\ NH_3 & \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} SO_4^{''} + x\,H_2O$$

Ich lasse hier zunächst den Wert für x noch offen. Auch bei den Nickelkomplexen ist die Farbe deutlich abhängig von der Ammoniakkonzentration. Ich habe folgende Konzentrationen photometriert:

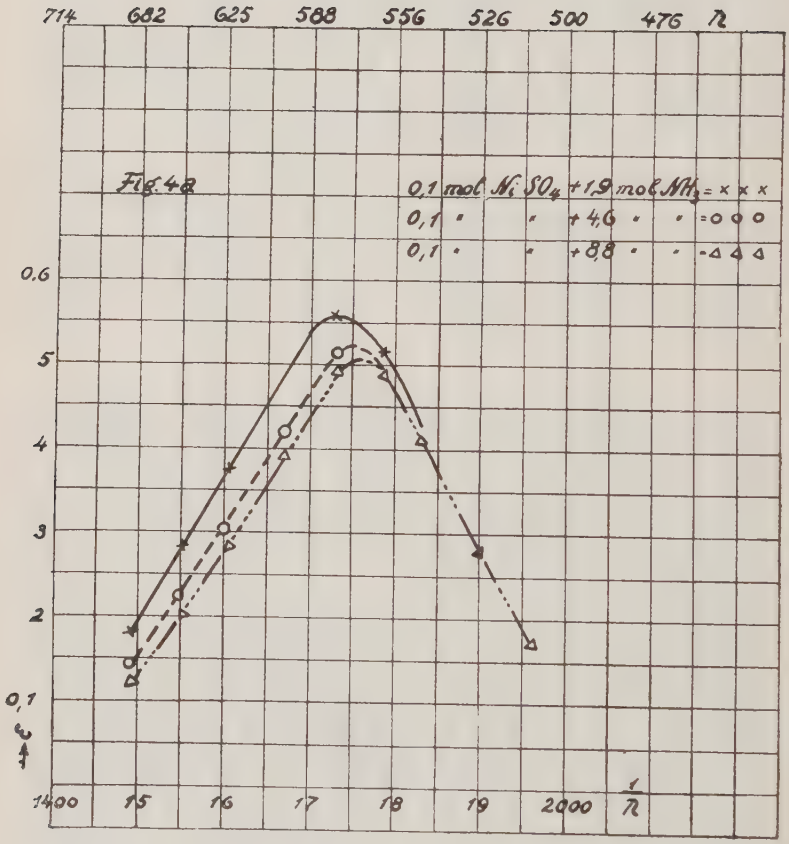
1) 0,1 mol Ni SO_4 + 1,96 mol NH_3
2) „ „ „ „ + 4,6 „ „
3) „ „ „ „ + 8,8 „ „

Um Irrtümer zu vermeiden, möchte ich die Konzentration genauer festlegen. Lösung 1) 0,1 mol Ni SO_4 + 1,96 mol NH_3 = a mol Ni SO_4 + b mol NH_3 bedeutet, daß im Gemisch a mol Ni SO_4 und b mol NH_3 enthalten sind, die ich erhalten habe durch Zusatz von gleichen Raumteilen 2a mol Ni SO_4 + 2 b mol NH_3.

Wie man schon mit bloßem Auge erkennt, ist die erste Lösung (c = 1,96) blauviolett, die mit der stärkeren Ammoniakmenge hingegen rotviolett und letztere absorbiert das Rote schwächer als die erste Lösung. Die Extinktionen fallen daher mit zunehmendem Ammoniak von 5,75 auf 5,25 und bei 8,8 mol NH_3 auf 5,1. Entgegen den Beobachtungen beim Kupfer findet nun bei stärkerem NH_3 Zusatz nicht eine Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen statt, sondern die Verschiebung geht weiter nach kurzen Wellen hin, wenn auch nur um wenige Einheiten. Dieselben Resultate habe ich erhalten, indem ich bei gleichbleibender NH_3-Konzentration die Nickelsulfatkonzentration variierte, und zwar betrug die NH_3-Konzentration im Komplex 4,18 mol und die Ni-Konzentration 0,428, 0,214 und 0,0428 molar.

c) Aethylendiamminkomplexe des Nickels.

Zum Vergleich mit den NH_3-Verbindungen habe ich die des Aethylendiammins untersucht, die weit beständiger sind und bei denen die Verhältnisse viel deutlicher hervortreten.


714
682
625
588
556
526
500
476
λ
Fig. 4a
0,1 mol. Ni SO4 + 1,9 mol. NH3 = x x x
0,1 " " + 4,6 " " = o o o
0,1 " " + 8,8 " " = Δ Δ Δ
0,6
5
4
3
2
0,1
ε
1400
15
16
17
18
19
2000
1/λ

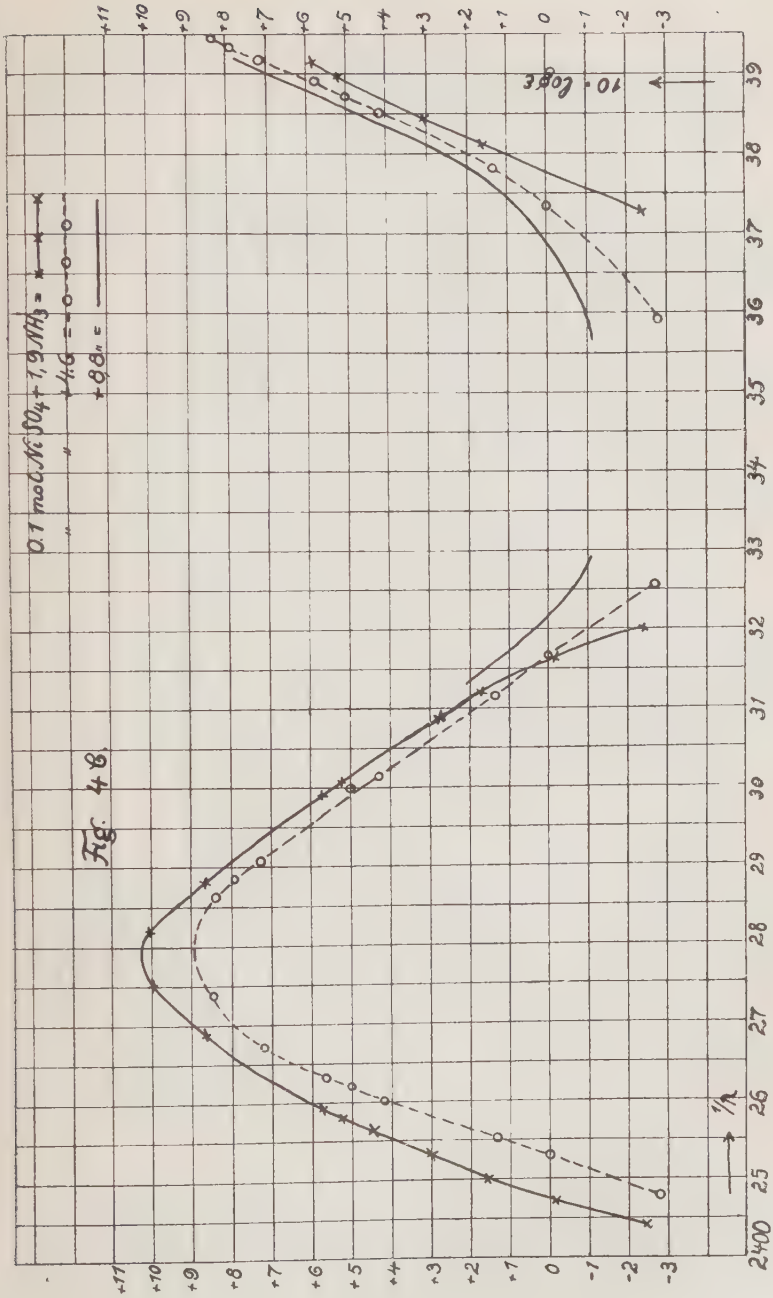

0.1 mol NiSO4 + 1,9 NH3 = ×—×—×
" " +4.6 = o—o—o—
+8.8 " =
10 · log ε
1/n
2400
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
+11
+10
+9
+8
+7
+6
+5
+4
+3
+2
+1
0
-1
-2
-3

Fig. 4 b.

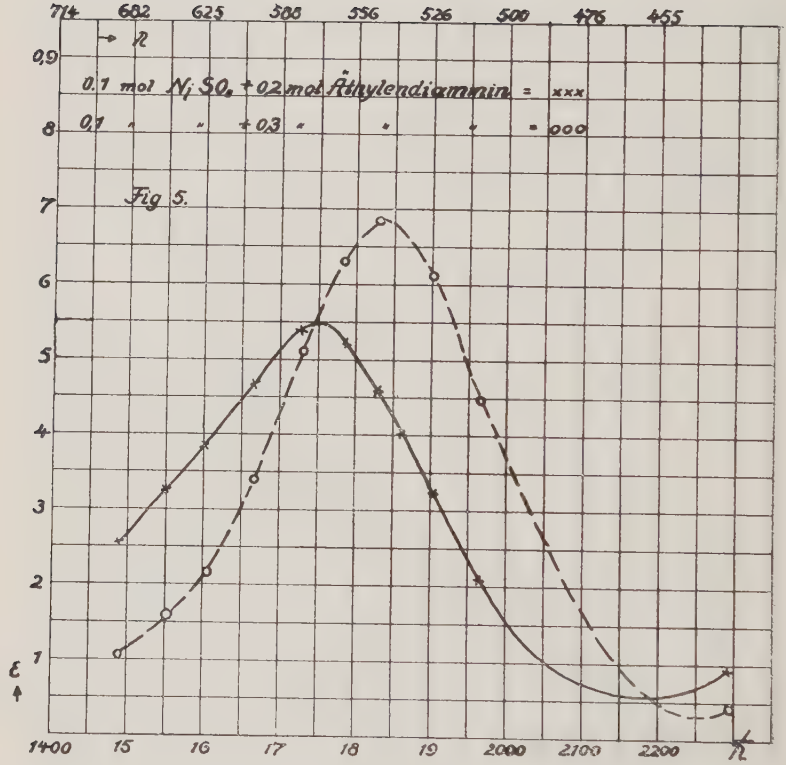

714
682
625
588
556
526
500
476
455
ν̃
0,9
0,1 mol Ni SO4 + 0,2 mol Äthylendiammin = xxx
0,1 " " + 0,3 " " " " = ooo
8
7
6
5
4
3
2
1
ε
1400
15
16
17
18
19
2000
2100
2200
λ̃

Fig 5.

Ich habe die Aethylendiammin Konzentration variiert von 0,1—0,3 mol und bei weiterem Zusatz von Diammin jedesmal eine weitere deutliche Verschiebung nach Violett mit starker Zunahme der ε Werte festgestellt; die blauvioletten Lösungen mit geringer Aethylendiamminkonzentration gehen über in intensiv rotviolette, bei Ueberschuß fast dunkelrote Lösungen; so verschiebt sich z. B. das Maximum bei c = 0,1 mol bis 0,2 mol Aethylendiammin von $^1/\lambda$ = 1600 nach $^1/\lambda$ = 1750 (siehe Fig. 5) und ε max 3,9 — ε max 5,45 und bei c = 0,3 sind die Werte $^1/\lambda$ max = 1840 und ε max = 6,85.

Bei den entsprechenden Aethylendiamminkomplexen geht daher die Verschiebung regelmäßig weiter nach kurzen Wellen bei Ersatz von Aquo- durch Ammingruppen. Es ist wohl anzunehmen, daß bei einem Zusatz von 3 Molen Aethylendiammin die Konzentration des Aquokomplexes sehr gering ist, es wird also das Gleichgewicht fast ganz zugunsten des Tridiamminkomplexes herrschen. Demnach

$$\left[\begin{matrix}(Ni\ (en)\,2 \\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} SO_4^{\prime} + en \rightarrow [Ni\,(en)_3]^{\cdot\cdot}\ SO_4^{\prime} + 2H_2O$$

Leider war es mir nicht möglich, die Aethylendiamminkomplexe auch im Ultravioletten zu messen wegen der zu großen Eigenabsorption des Aethylendiammins. Jedenfalls geht das Bestehen ähnlicher Gleichgewichte bei Ammoniak- und Aethylendiamminkomplexen gut aus den Messungen im sichtbaren Gebiet des Spektrums hervor.

III. Verteilungsversuche.

Um nun festzustellen, wieviel NH_3 Moleküle von dem Nickelion gebunden werden, habe ich nach der Methode von Dawson Verteilungsversuche ausgeführt. Diese beruhen hauptsächlich auf der Anwendung des Nernstschen Verteilungssatzes, wobei als Verteilungssystem Chloroform + Wasser benutzt wurde. Da ich im praktischen Teil diese Versuche näher beschreibe, gebe ich sofort die Dawsonsche Formel an, aus der ich die Zahl n, das ist das Verhältnis von gebundenem NH_3 : Ni berechnet habe.

$$n = \frac{c - c_1' \cdot K}{m} + \delta \cdot c_1'$$

Hierin bedeuten c = Konzentration des ungebundenen Ammoniaks in der Wasserphase ohne Zusatz des Nickelsulfats, c_1' = Konzentration des Ammoniaks in der Chloroformphase bei Gegenwart von Nickelsulfat, m = Konzentration

des Nickelsulfats. K = Verteilungskoeffizient des Ammoniaks zwischen Chloroform und Wasser.

δ stellt den sogenannten Aussalzeffekt dar, er bedingt, daß die NH_3-Konzentration in der Chloroformphase etwas zunimmt, hierdurch die K-Werte etwas geringer werden. δ stellt somit ein Korrektionsglied dar und ist von Dawson bei den Alkalisalzen experimentell bestimmt worden, hier ist $\delta = 10$.

Beim Nickelsulfat wird δ wesentlich geringer sein und da man δ nicht genau bestimmen kann, so setzt man in die obige Gleichung einmal hierfür den Wert = o und dann den Wert = 10 ein. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse meiner Verteilungsmessungen mit Nickelsulfat zusammengestellt. Die Konzentration des Nickelsulfats betrug 0,0992 mol und 0, 1974 mol.

		c = 0,0992 mol	n	
NH_3/H_2O	$NH_3/CHCl_3$	K	$\delta = 0$	$\delta = 10$
1,0161	0,0228	24,76	4,55	4,78
1,2529	0,0321	24,54	4,69	5,01
1,4276	0,0394	24,32	4,73	5,12
1,5569	0,0449	24,14	4,75	5,25
2,1133	0,0550	23,55	4,76	5,31
2,4753	0,0876	22,84	4,80	5,67
	c Ni SO_4 = 0,1974 mol			
1,8691	0,0404	23,64	4,63	5,03
2,4844	0,0876	22,86	4,74	5,41

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß mit wachsender Ammoniakkonzentration der Wert n ohne Berücksichtigung des Aussalzeffektes jedenfalls wesentlich höher als 4 ist und sich der Zahl 5 nähert und bei der Annahme für $\delta = 10$ nahezu gleich 6 wird. Auch bei den Nickelammoniakaten müssen demnach Gleichgewichte vorliegen und zwar zum größten Teil zwischen Tetrammin- und Hexamminkomplex etwa entsprechend den Gleichungen:

$$[(Ni(H_2O)_6)]^{\cdot\cdot} SO_4^{''} + 4\,NH_3 \rightleftarrows \left|\begin{matrix}(Ni\,4\,NH_3)\\(2\,H_2O)\end{matrix}\right|^{\cdot\cdot} SO_4^{''} + 4\,H_2O$$

$$\left|\begin{matrix}(Ni(4\,NH_3)\\(2\,H_2O)\end{matrix}\right|^{\cdot\cdot} SO_4^{''} + 2\,NH_3 \rightleftarrows [Ni\,6\,NH_3]^{\cdot\cdot} SO_4^{''} + 2\,H_2O$$

Es wäre interessant gewesen, auch Verteilungsversuche bei den entsprechenden Aethylendiamminkomplexen zu ma-

chen, leider war dies undurchführbar, da kein geeignetes Lösungsmittel für Aethylendiammin zu finden ist.

Zu ähnlichen Werten für n ist vor einem Jahr Wijs[1]) gekommen, und zwar mit Hilfe einer anderen Methode. Er bestimmte durch die dynamische Methode den Druck des Ammoniaks über der ammoniakalischen Salzlösung und berechnete hieraus die Konzentration des freien Ammoniaks in der Lösung; indem er diesen Wert von der Gesamtkonzentration abzieht, findet er die gebundene Amoniakmenge. So erhielt er bei einer 0,0478 mol Ni SO_4 Lösung + 1, 883 mol NH_3 den Wert 5,7 und bei einer 0,0345 mol Ni SO_4 Lösung + 1,740 mol NH_3 den Wert 6,1 für das Verhältnis von gebundenem NH_3:Ni. Bei weiteren Messungen hat Wijs, um größere Ammoniakkonzentrationen zu vermeiden, weil in diesem Falle die Methode unzuverlässig ist, Ammonsalze z. B. Ammoniumnitrat zugegeben. Jedoch dürfte dieses die Genauigkeit der Werte erheblich beeinflussen, zumal bei den Dampfdruckmessungen ebenfalls der Aussalzeffekt zu berücksichtigen ist, da es sich auch hier um eine Verteilung des Ammoniaks zwischen zwei Phasen handelt, von denen die zweite in diesem Falle das Vakuum ist.

Danach geht auch beim Nickelammoniakkomplex einer Aenderung von n eine optische Inkonstanz parallel, die aber wesentlich geringer ist als beim Kupfer und außerdem beim Nickel normal ist, d. h. in einer Verschiebung der Bande mit höher werdendem NH_3 Gehalt nach violett besteht. Es bleibt somit beim Kupfer im sichtbaren Spektrum jene Anomalie (Rotverschiebung auf Zusatz von größer werdenden NH_3 Mengen) bestehen. Nun ist der von Weigert erwartete Effekt (Dichte-Wirkung der Elektronenfänger) wohl sicher vorhanden, ob aber die sehr bedeutende Verschiebung im Rot diesem Effekt allein zuzuordnen ist, erscheint fraglich, zumal dem optischen Effekt im Roten ein solcher im Ultravioletten einhergeht, der sicher zweifellos mit chemischen Veränderungen zusammenhängt.

Schluß.

Zum Schluß möchte ich die schon mehrfach erwähnten Unterschiede zwischen dem Kupfer- und Nickelion zusammenfassen. Sehr charakteristisch für das Nickelion im Gegensatz zum Kupferion ist die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Ultraviolett, sowie auch die normale weitere Ab-

[1]) Rec. des Travaux Chim. des Pays Bas 1925. 663.

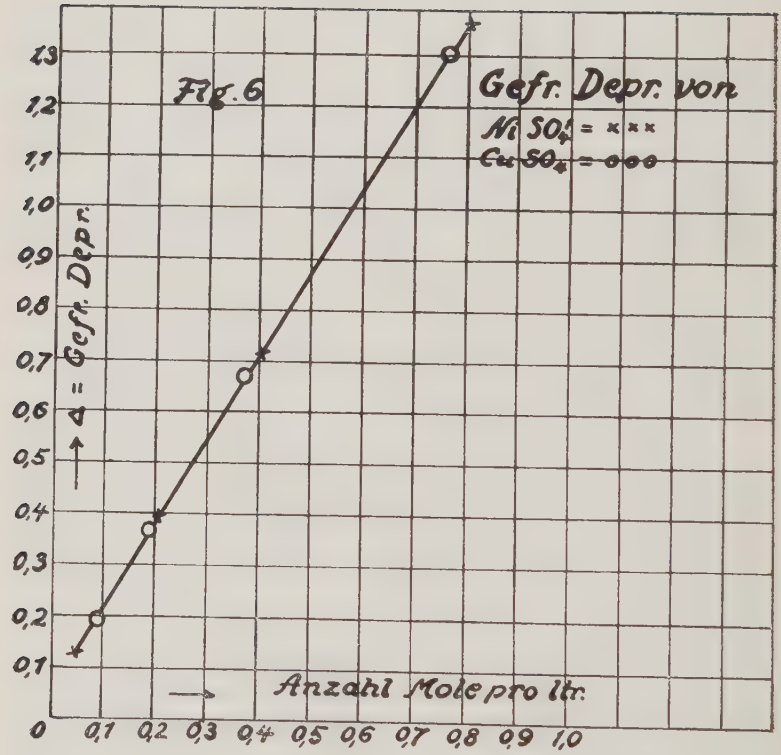


Fig. 6
Gefr. Depr. von
Ni SO4 = ×××
Cu SO4 = ○○○
Δ = Gefr. Depr.
Anzahl Mole pro ltr.
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0

sorptionsverschiebung bei starkem Zusatz von Ammoniak nach kurzen Wellen. Ferner hat Nickelazetat, das optischen Messungen zufolge den gleichen Komplex enthält wie das Sulfat, hinsichtlich seiner elektrolytischen Dissoziation wesentlich normalere Verhältnisse aufzuweisen, als das weit weniger dissoziierte Kupferazetat; dieses unterscheidet sich bekanntlich im Sichtbaren wesentlich vom Sulfat, so daß man annimmt, daß beim Kupferazetat eine $OCOCH_3$-Gruppe in fester Bindung mit dem Metall vorhanden ist. Darnach verhält sich das Nickelion in Lösung bedeutend normaler als das Cupriion, d. h. es herrscht beim Nickel die Tendenz zur Bildung normaler Aquoionen $[Ni\ nH_2O]^{\cdot\cdot}$ vor.

Ich versuchte dieses mit Hilfe von Bestimmung der Gefrierpunktsdepressionen von Kupfer- und Nickelsulfat nachzuweisen und erwartete, daß diese beim Kupfersulfat geringer sein würden als beim Nickelsulfat. Wie aus folgender Tabelle hervorgeht, habe ich allerdings bei beiden Salzen Werte gefunden, die auf derselben Kurve liegen (siehe Figur 6).

				Werte von Pickering	
$NiSO_4$ Molar.	Gefr. Depr.	$CuSO_4$ Molar.	Gefr. Depr.	$CuSO_4$ Molar.	Gefr. Depr.
0,801	1,378	0,7453	1,31	0,4081	0,7422
0,4095	0,719	0,3727	0,68	0,2000	0,3966
0,2000	0,401	0,1864	0,371	0,1010	0,2203
0,05	0,127	0,0932	0,192	0,0506	0,1220
0,100	0,217				

Das negative Ergebnis ist aber auf die angewandte Methode zurückzuführen, da durch Hydratation des $Cu^{\cdot\cdot}$ die zu erwartenden niedrigeren Depressionen erhöht worden sind.

Es müßte demnach ein anderer Weg eingeschlagen werden, um zum Ziel zu kommen. Hier scheint die Bestimmung der Ueberführungszahlen des Nickels und Kupfers Klärung zu schaffen.

Praktischer Teil.

I. Die verwendeten Lösungsmittel und Präparate.

a) Lösungsmittel.

1. Wasser. Das für die Verteilungsversuche verwendete Wasser wurde durch Auskochen von Kohlensäure befreit, die stets in geringer Menge im destillierten Wasser enthalten ist.

2. Ammoniak. Das Ammoniak wurde hergestellt durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in gut ausgekochtes destilliertes Wasser.

3. Chloroform. Käuflich reines Chloroform wurde zunächst mit Schwefelsäure ausgeschüttelt und dann mit destilliertem Wasser so lange ausgeschüttelt, bis in der Wasserphase keine saure Reaktion mehr festzustellen war. Alsdann wurde es über Chlorkalzium getrocknet und in einem mit Glasschliffen versehenen Destillationskolben überdestilliert.

b) Präparate.

1. Nickelsulfat. Es standen mir Präparate von Kahlbaum sowie von Merck zur Verfügung, die ich mehrere Male umkristallisierte wegen ihres geringen Gehaltes an Ferriionen, die sich mit Ammonrhodanid nachweisen ließen. Nach der Umkristallisation waren keine Feriionen mehr vorhanden, ferner war das Nickelsulfat kobaltfrei. Infolge des wechselnden Wassergehaltes des Nickelsulfats (6 und 7 Mole H_2O) waren für meine anzusetzenden Lösungen Nickelbestimmungen erforderlich. Es wurde auf große Genauigkeit der Konzentration besonders großen Wert gelegt, daher habe ich den Nickelgehalt nach verschiedenen Methoden bestimmt und sehr gute Uebereinstimmung der Resultate gefunden.

2. Kupfersulfat. Das mir zur Verfügung stehende Präparat war sehr rein und konnte direkt zur Messung gebraucht werden.

II. Die Messungen im sichtbaren Spektrum wurden mit Hilfe des Spektralphotometers von König und Martens

ausgeführt, dessen Methodik eingehend von F. Grünbaum[1]) geschrieben worden ist. Als Lichtquelle diente die Amalgamlampe von Heräus. Außer den Quecksilberlinien

$\lambda = 578$ $\lambda = 546{,}1$ $\lambda = 435{,}9$
$1/\lambda = 1730$ $1/\lambda = 1831$ $1/\lambda = 2294$

wurde das weiße Licht einer Osramlampe benutzt und bei folgenden Wellenlängen photometriert:

λ=509 λ=525 λ=560 λ=624 λ=644 λ=671
$1/\lambda$=1966 $1/\lambda$=1905 $1/\lambda$=1785 $1/\lambda$=1605 $1/\lambda$=1553 $1/\lambda$=1490

Bei der Benutzung von kontinuierlichem Licht ist die Einstellung bekanntlich besonders bei steilem Verlauf der Absorptionskurve sehr abhängig von der Weite des Spaltes; es wurde dann bei möglichst engem Okular- und Objektivspalt photometriert. (Breite des Objektivspaltes 0,05—0,1 mm). Als Absorptionsgefäße wurden die von Grünbaum beschriebenen genommen und zwar von folgender Dicke: 1 cm, 2, 5 und 12 cm. Die Ablesungen geschahen zuerst in allen 4 Quadranten des Teilkreises, aus denen der Mittelwert berechnet wurde. Da ich im Sichtbaren fast immer ungefähr 10 Punkte zu ermitteln hatte, so war es vorteilhaft wegen der Uebermüdung des Auges nur in einem Quadranten abzulesen. Die Resultate blieben hierbei die gleichen. ε wurde berechnet aus der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{\log.\ \mathrm{tg}.\ \alpha_1 - \log.\ \mathrm{tg}.\ \alpha_2}{c \cdot d},$$

in der α_1 und α_2 die abgelesenen Winkel bedeuten. Um günstige Winkel zu erhalten, mußte Konzentration und Schichtdicke häufig variiert werden. Im Folgenden gebe ich nun die Werte der Messungen in Tabellen wieder.

Tabelle 1.

1/30 mol $CuSO_4$ 1/3 mol NH_3 (Weigertsche Lösung).

λ	$1/\lambda$	k	$\varepsilon = k/c$	δ
435,9	2294	0,0499	1,497	12 cm
509	1966	0,6229	18,69	1 „
525	1905	0,9133	27,4	1 „
546	1831	1,247	37,43	1 „
560	1786	1,4384	43,15	1 „
578	1730	1,6098	48,29	1 „
600	1667	1,6729	50,19	1 „
623	1605	1,678	50,34	1 „
644	1553	1,58	47,4	1 „
660	1515	1,51	45,3	1 „

[1]) Ann. der Phys. 1903, 984.

Tabelle 2.

1/100 mol Cu SO_4 + 0,2 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	d
435,9	2294	1,67	12 cm
509	1966	18,8	2 „
525	1905	26,49	2 „
546	1831	34,04	2 „
578	1730	44,06	2 „
600	1667	47,6	2 „
623	1605	46,79	2 „
644	1553	44,11	2 „
660	1515	41,67	2 „
684	1462	39,48	2 „

Tabelle 3.

1/100 mol Cu SO_4 + 1 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	d
435,9	2294	1,49	12 cm
509	1966	21,11	2 „
525	1905	29,36	2 „
546	1831	37,99	2 „
578	1730	51,23	2 „
600	1667	55,46	2 „
623	1605	55,76	2 „
644	1553	52,91	2 „
684	1462	48,3	2 „

Tabelle 4.

1/100 mol Cu SO_4 + 6,4 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	d
435,9	2294	1,29	12 cm
509	1966	14,16	2 „
525	1905	22,13	2 „
546	1831	32,49	2 „
560	1786	43,48	1 „
578	1730	53,39	2 „
623	1605	68,19	1 „
644	1553	71,32	1 „
671	1490	71,29	1 „
684	1462	69,76	1 „

Tabelle 5.

1/100 mol Cu SO_4 + 16 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	d
509	1966	11,43	2 cm
525	1905	18,08	2 „
546	1831	30,03	2 „
560	1786	41,60	2 „
578	1730	53,96	2 „
600	1667	65,25	1 „
623	1605	72,43	1 „
644	1553	74,03	1 „
671	1490	74,22	1 „

Tabelle 6.

0,06 mol Hexamminkobaltichlorid

0,06 „ „ + 7 m NH_3 } Siehe theoretischer Teil.
0,06 „ „ + ½ m KCl }

Tabelle 7.

1 mol Ni SO_4
½ „ „
1/10 „ „
} siehe theoretischer Teil S. 13

Tabelle 8.

0,10 mol Ni SO_4 + 1,96 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	log ε	d
435,9	2294	0,404	— 0,39	5 cm
509	1966	1,564	0,194	2 „
525	1905	2,698	0,431	2 „
546	1831	4,20	0,625	2 „
560	1786	5,215	0,717	2 „
578	1730	5,60	0,748	2 „
623	1605	3,74	0,573	2 „
644	1553	2,86	0,457	2 „
671	1490	1,81	0,257	2 „

Tabelle 9.

0,106 mol Ni SO_4 + 4,6 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	log ε	d
435,9	2294	0,368	—0,43	12 cm
509	1966	1,70	0,23	2 „
525	1905	2,83	0,45	2 „
546	1831	4,135	0,616	2 „
560	1786	4,987	0,698	2 „
578	1730	5,15	0,712	2 „
600	1667	4,255	0,629	2 „
623	1605	3,098	0,491	2 „
644	1553	2,33	0,368	2 „
671	1490	1,47	0,167	2 „

Tabelle 10.

0,106 mol Ni SO_4 + 8,8 mol NH_3

λ	$^1/\lambda$	ε	log ε	d
435,9	2294	0,352	—0,45	5 cm
509	1966	1,757	0,245	2 ,
525	1905	2,827	0,451	2 „
546	1831	4,118	0,615	22 „
561	1786	4,885	0,69	2 „
578	1730	4,94	0,694	2 „
600	1667	3,95	0,597	2 „
623	1605	2,86	0,457	2 „
644	1553	2,11	0,325	2 „
671	1490	1,24	0,093	2 „

Tabelle 11.

0,1 mol Ni SO_4 + 0,2 mol Aethylendiammin.

λ	$^1/\lambda$	ε	log ε	d
435,9	2294	0,98	—0,01	5 cm
509	1966	2,049	0,312	2 „
525	1905	3,216	0,507	2 „
546	1831	4,602	0,663	2 „
560	1786	5,20	0,716	2 „
578	1730	5,39	0,732	2 „
600	1667	4,68	0,67	2 „
623	1605	3,87	0,588	2 „
644	1553	3,31	0,52	2 „
671	1490	2,55	0,407	2 „

Tabelle 12.

0,1 mol Ni SO_4 · 0,3 mol Aethylendiammin.

λ	1/λ	ε	log ε	d
435,9	2294	0,46	— 0,34	5 cm
509	1966	4,44	0,647	2 „
525	1905	6,12	0,787	2 „
546	1831	6,84	0,835	2 „
560	1786	6,33	0,801	2 „
578	1730	5,10	0,708	2 „
600	1667	3,43	0,535	2 „
623	1605	2,17	0,336	2 „
644	1553	1,59	0,201	2 „
671	1490	1,07	0,029	2 „

Tabelle 13.

Bei konstanter NH_3-Konzentration wurde die Nickelsulfatkonzentration variiert.

NH_3 = 4,18 mol.

	0,428 m Ni SO_4	0,214 m Ni SO_4	0,0428 m Ni SO_4
λ	ε	ε	ε
525	1,58	1,39	—
546	2,50	2,26	2,31
560	3,40	3,08	3,08
577	—	6,19	5,18
623	—	4,93	5,00
644	—	4,15	4,21
671	2,46	2,75	2,88

III. Die Messungen im Ultraviolett.

Die Messungen im unsichtbaren Spektrum wurden nach einer etwas abgeänderten Methode[1]) von V. Henri ausgeführt. Als Lichtquelle diente der Eisen-Nickelfunke. Die Berechnung der ε-Werte erfolgte nach Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log. \frac{t_1}{t_2}$$

Hierin bedeutet ε die Molarextinktion k/c, wo c die Anzahl Mole pro Liter bedeutet. k ist der dekadische Extinktionskoeffizient und t_1 und t_2 sind die Belichtungszeiten der Lösung und des Lösungsmittels.

[1]) H. Ley und Volbert Zeitschrift f. Phys. Chem. 111. 385.

n = 0,93 ist der sog. Schwarzschildsche Faktor der Platte. Die Entwicklung der Platten erfolgte stets mit Rodinal. In den folgenden Tabellen sind die Werte der Messungen im Ultraviolett enthalten.

Tabelle 1.

1/100 mol $CuSO_4$ + 0,2 mol NH_3

$^1/\lambda$	log ε	ε
2524	0,748	5,6
2598	0,96	9,13
2618	1,066	11,65
2656	1,16	14,47
2680	1,27	18,63
2716	1,367	23,3
2762	1,446	27,9
2806	1,56	36,3
2820	1,59	38,9
2906	1,748	56,0
2976	1,86	72,5
3016	1,96	91,3
3486	2,066	116,5
3542	2,16	144,7
3606	2,27	186,3
3664	2,367	233,0
3716	2,446	279,3
3732	2,523	333,5
3744	2,56	363,1
3756	2,59	389,0

Tabelle 2.

1/100 mol $CuSO_4$ + 1 mol NH_3

$^1/\lambda$	log ε	ε
2932	0,748	5,6
2970	0,86	7,25
3028	0,96	9,13
3224	1,066	11,65
3286	1,16	14,47
3332	1,27	18,63
3402	1,446	27,9
3452	1,56	36,3
3462	1,59	38,9
3488	1,65	44,7
3558	1,86	72,5
3580	1,86	72,5
3580	1,96	91,3
3644	2,16	144,7
3672	2,27	186,3
3748	2,446	279,3
3760	2,523	333,5
3776	2,56	363,1
3786	2,59	289,0

Tabelle 3.

1/100 mol $CuSO_4$ + 6,74 mol NH_3

$^1/\lambda$	log ε	ε
3316	0,748	5,6
3360	0,86	7,25
3394	0,96	9,13
3420	1,066	11,65
3448	1,16	14,47
3498	1,27	18,63
3522	1,367	23,3
3542	1,446	27,9
3552	1,52	33,35
3582	1,59	38,9
3598	1,65	44,7
3624	1,748	56,0
3678	1,96	91,3
3700	2,067	116,7
3740	2,167	144,7
3770	2,27	186,3
3818	2,447	279,3
3842	2,544	350,0
3864	2,59	389,0
3910	2,74	550,0
3950	2,86	725,0

Tabelle 4.

1/100 mol $CuSO_4$ + 12 mol NH_3

$^1/\lambda$	log ε	ε
3346	0,65	4,5
3394	0,86	7,25
3432	1,00	10,0
3452	1,066	11,65
3478	1,16	14,47
3514	1,27	18,63
3536	1,367	23,3
3562	1,446	27,9
3582	1,523	33,35
3598	1,59	38,9

Tabelle 5.

0,053 mol Ni SO_4

$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	log ε
2314	2762	0,14
2320	2758	0,20
2344	2730	0,28
2392	2710	0,34
2302	2672	0,50
2434	2636	0,64
2438	2627	0,68
2474	2618	0,74

Tabelle 6.

0,212 mol Ni SO_4

$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	log ε
—	2928	— 0,47
—	2888	— 0,33
—	2874	— 0,28
2290	2825	— 0,10
2297	2814	— 0,06
2302	2800	+ 0,04
2354	2710	0,32
2370	2695	0,42
2420	2644	0,60
2434	2640	0,68
2482	2596	0,74

Tabelle 7.

1 mol Ni SO_4

$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	log ε
2314	2780	0,117
2330	2770	0,184
2346	2756	0,228
2378	2690	0,485
2426	2662	0,597
2446	2644	0,662
2468	2610	0,739

Tabelle 8.

0,1017 mol $NiSO_4$ + 1,86 mol NH_3

$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	log ε
2444	3198	3728	— 0,25
2476	3160	—	— 0,016
2500	3120	3812	0,16
2532	3080	3846	0,303
2564	3020	3878	0,447
2580	3010	3894	0,524
2592	2990	3920	0,572
2690	2880	3974	0,86
2750	2820	4016	1,002

Tabelle 9.

0,106 mol Ni SO_4 + 4,6 mol NH_3

$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	$^1/\lambda$	log ε
2478	3254	3592	— 0,275
2530	3170	3736	0,000
2558	3116	3780	0,135
2602	3016	3852	0,422
2622	3002	3872	0,50
2628	—	3896	0,57
2672	2906	3918	0,722
—	2886	3932	0,788
2740	2858	3944	0,84
—	—	3962	0,900
—	—	3978	0,943

III Verteilungsmessungen.

Die Verteilungsmessungen beruhen auf der Anwendung des Nernstschen Verteilungssatzes, wobei das Verteilungssystem $CHCl_3 + H_2O$ benutzt wird. Ammoniak ist löslich sowohl in Wasser wie in Chloroform. Stehen die beiden Flüssigkeiten miteinander in Berührung, so stellt sich bei einer gegebenen Temperatur ein Verhältnis K =

$$K = \frac{c\,(H_2O)}{c\,(CHCl_3)}$$

ein, hier bedeutet c (H_2O) die Konzentration des Ammoniaks in der Wasserphase und c ($CHCl_3$) die in der Chloroformphase. Dieses Verhältnis ist hauptsächlich abhängig von

der Temperatur, dann aber auch etwas von der Gesamtammoniakkonzentration und zwar wird mit zunehmendem Ammoniak K kleiner. Bei Gegenwart eines Salzes, das mit Ammoniak eine Verbindung zu bilden vermag, wird die Konzentration des freien Ammoniaks in der Wasserphase geringer.

Jch habe folgende K-Werte experimentell bestimmt:

Gesamtkonzentration des Ammoniaks	K
1,057 mol	24,76
1,304 „	24,54
1,486 „	24,32
1,621 „	24,14
1,948 „	23,64
2,583 „	22,84

Da die Konzentration des Ammoniaks in der wässerigen Phase infolge der Bindung des Ammoniaks durch das Nikkelion geringer wird, wird auch die Ammoniakkonzentration in der Chloroformphase entsprechend kleiner, da der Verteilungskoeffizient K konstant ist. Aus dem bekannten Wert von K, den man jedesmal durch einen Vorversuch ohne Salzzusatz ermittelt, sowie aus c' = Konzentration des Ammoniaks in Chloroform bei Gegenwart des Salzes, kann man die gebundene Ammoniakmenge berechnen. c' läßt sich leicht durch Titration mit Salzsäure feststellen. Dawson hat nun noch auf drei störende Faktoren hingewiesen, die das Verhältnis c zu c' beeinflussen. Es würde zuweit führen, auf diese Fragen näher einzugehen. Die Gleichung, aus der ich den Wert n = gebundenes NH_3 : Ni berechnet habe, habe ich schon im theoretischen Teil gegeben und erwähne daher nur noch kurz die Ausführung der Versuche selbst.

Zur Ausführung der Verteilungsversuche wurden je 50 ccm $CHCl_3$ und NH_3-Lösung in einen Scheidetrichter gebracht. Dieser wurde umgekehrt in einen Thermostaten mit konstanter Temperatur von 20° gestellt. Der Scheidetrichter wurde innerhalb eines Versuches des öfteren umgeschüttelt. Die Einstellung des Gleichgewichtes dauerte etwa eine Stunde. Hiernach wurde die Chloroformschicht abgelassen und mit genau eingestellter Salzsäure titriert. Die Messungen wurden immer doppelt ausgeführt und die Abweichungen waren nicht höher als 2 %.

Lebenslauf.

Ich, Ewald Lohmann, evangelischer Konfession, bin geboren am 13. Januar 1901 in Herscheid i. Westf., Kreis Altena. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule war ich von Ostern 1910—1919 Schüler der Städt. Oberrealschule zu Hamm. Hierselbst bestand ich Ostern 1919 das Abiturientenexamen. Von 1919 an studierte ich in Münster und Würzburg Physik, Chemie und Geologie. Im Dezember 1922 bestand ich in Münster mein chemisches Vorexamen, im Februar 1924 mein Hauptverbandsexamen. Ich arbeitete sodann bei Herrn Professor Dr. H. Ley im chemischen Institut der hiesigen Universität an meiner Dissertation und bestand am 25. November 1926 das mündliche Doktorexamen.

Graphische Kunstanstalt Montanus u. Ehrenstein
Spezial-Druckerei für Dissertationen
Fernruf 469 ~ Barmen ~ Huldastr. 54